ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

SYNTHÈSES

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le 27 *février* 1869

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

C.-J. MANOLESCO,

Né à Buzeo (Roumanie).



PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1869

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur;
Buignet, professeur titulaire.
Chatin, professeur titulaire;

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY................	Chimie inorganique.
BERTHELOT..........	Chimie organique.
LECANU..............	Pharmacie.
CHEVALLIER.........	Pharmacie.
CHATIN...............	Botanique.
A. MILNE EDWARDS.	Zoologie.
N......................	Toxicologie.
BUIGNET..............	Physique.
PLANCHON...........	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Gavarret.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota.—*L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats*

A MON PÈRE, A MA MÈRE

Faible témoignage de ma vive gratitude pour leurs longs sacrifices.

A MES FRÈRES, A MES SOEURS

Amitié bien sincère.

A MA TANTE

SEVASTIE ALEXANDRESCO

MA BIENFAITRICE

Recevez, bien chère tante, l'expression de ma reconnaissance très-sincère pour la sollicitude toute maternelle que vous avez toujours eue pour moi.

A MES COUSINS ET COUSINES

A M. LE D[r] DAVILA

Directeur de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Bucharest,
Inspecteur général du service sanitaire de l'armée Roumaine,
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique,
Président de la Société médicale de Bucharest,
Chevalier de la Légion d'honneur et de plusieurs Ordres,
Professeur de Chimie.

Hommage de respect et de reconnaissance.

A MM. LES PROFESSEURS

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

A MES AMIS

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES.

PLOMB ET BISMUTH.

I. — *Sous-acétate de plomb liquide.*

	gr. :
Acétate de plomb cristallisé.......	300
Litharge pulvérisée.............	100

II. — *Carbonate de plomb.*

Nitrate de plomb................	200
Carbonate de soude.............	300

III. — *Iodure de plomb.*

Nitrate de plomb.................	100
Iodure de potassium.............	100

IV. — *Bismuth purifié.*

Bismuth du commerce............	200
Nitrate de potasse...............	20

V. — *Sous-nitrate de bismuth.*

Bismuth purifié.................	100
Acide nitrique..................	250

PHARMACEUTIQUES.

RHUBARBE.

I. — *Teinture de rhubarbe.*

	gr. :
Rhubarbe de Chine..............	100
Alcool à 60°.....................	500

II. — *Vin de rhubarbe.*

Rhubarbe de Chine...............	30
Vin de Malaga..................	500

III. — *Électuaire de rhubarbe composé.*

La moitié des doses du Codex.

IV. — *Sirop de rhubarbe composé.*

La moitié des doses du Codex.

V. — *Extrait alcoolique de rhubarbe.*

Rhubarbe........................	500
Alcool à 60°.....................	2,500

SYNTHÈSES

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

DU PLOMB

ET

DE SES PRINCIPAUX COMPOSÉS.

PLOMB MÉTALLIQUE.

Le plomb est un métal d'un gris bleuâtre, ordinairement terne, quand il a subi l'action de l'air, mais assez éclatant lorsqu'il est récemment coupé. Il est très-mou, facilement rayé par l'ongle; frotté sur le papier, il laisse des traces d'un gris métallique.

La densité du plomb pur est égale à 11,445; celle du plomb du commerce ne s'élève qu'à 11,352 (lorsqu'on le comprime fortement dans une bague d'acier, sa densité devient un peu plus considérable).

Le plomb occupe le sixième rang parmi les métaux pour la malléabilité et le huitième seulement pour la ductilité.

On peut le réduire en feuilles minces; on obtient des fils de plomb extrêmement déliés qui sont très-flexibles, mais qui ont peu de ténacité; un de ces fils de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 9 kilogrammes.

Le plomb entre en fusion à + 324°; sous l'influence d'une tem-

pérature plus élevée, il se volatilise et répand des vapeurs très-visibles. Il possède la propriété de dissoudre, par voie de fusion, une certaine quantité d'oxyde de plomb qui lui donne de la dureté. Cette solubilité de l'oxyde de plomb dans le métal peut expliquer les modifications qu'éprouve le plomb dans quelques-unes de ses propriétés physiques, lorsqu'il a été longtemps tenu en fusion au contact de l'air. Pour rendre au plomb sa mollesse, il faut l'agiter pendant qu'il est fondu, avec un peu de charbon qui réduit l'oxyde de plomb.

Le plomb refroidi lentement cristallise en pyramides à quatre faces, ou en octaèdres réguliers.

Exposé à l'air humide, le plomb se recouvre d'une couche noire de sous-oxyde qui préserve le reste du métal de l'oxydation.

Le plomb abandonné dans de l'eau distillée, au contact de l'air, s'oxyde rapidement, et donne naissance à de l'hydrocarbonate de plomb blanc et cristallisé; l'eau de pluie, qui est très-pure et très-aérée, attaque facilement ce métal, qui lui communique des propriétés malfaisantes, et il serait imprudent de recevoir pour l'alimentation l'eau de pluie dans des réservoirs en plomb.

La présence d'un sel étranger, et surtout du sulfate de chaux, empêche cette oxydation; aussi le plomb ne s'oxyde-t-il que superficiellement dans l'eau ordinaire qui contient toujours des sels en dissolution.

Le plomb se conserve sans altération dans de l'eau parfaitement pure et entièrement privée d'air.

L'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique n'attaquent le plomb que très-difficilement; l'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide de la chaleur en formant de l'acide sulfureux, et du sulfate de plomb.

$$Pb + 2SO^3, HO = SO^2 + PbO\,So^3 + 2HO.$$

Le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique qui donne de l'azotate de plomb.

Le plomb du commerce contient ordinairement du cuivre, du fer, et quelquefois des traces d'argent. On le purifie en transformant d'abord le métal en oxyde, puis en laissant en contact cet oxyde avec du carbonate d'ammoniaque : ce dernier dissout le cuivre, et donne une liqueur bleue caractéristique.

L'oxyde de plomb qui s'est précipité est bien lavé, on le fait dissoudre dans l'acide azotique, et s'il y a de l'argent on n'a qu'à ajouter une dissolution de chlorure de plomb jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien. La liqueur est filtrée et concentrée ; le sel cristallise par refroidissement de la liqueur.

En répétant la cristallisation on obtient l'azotate de plomb entièrement exempt de sels métalliques étrangers. Ce sel, réduit en poudre, est chauffé dans un creuset pour chasser l'acide azotique, puis mélangé avec du flux noir, chauffé jusqu'au rouge ; l'oxyde ne tarde pas à être réduit et on obtient un culot métallique.

Nous allons passer en revue les différentes combinaisons sous lesquelles il se présente dans la nature. Nous étudierons ensuite sa métallurgie et les différentes formes sous lesquelles on l'emploie, soit en pharmacie, soit en industrie.

SULFURE DE PLOMB.

(*Galène.*)

Ce sulfure PbS constitue le minerai le plus répandu dans la nature, et celui qui est le plus employé dans la métallurgie ; sa composition correspond au protoxyde de plomb PbO. Il appartient à un grand nombre de terrains et peut se montrer en filons ou en amas peu considérables, mais alors il existe dans les terrains primitifs supérieurs ; soit encore en amas irréguliers ou en couches, et alors on le trouve dans les terrains intermédiaires tel qu'il existe dans les mines du département du Finistère.

Il est solide, d'un gris foncé et jouit d'un grand éclat métallique.

Il a une structure lamelleuse, et par clivage on obtient facilement un cube. Sa forme cristalline est le cube ou un de ses dérivés.

Caractères chimiques. Au chalumeau il décrépite, se fond en dégageant de l'acide sulfureux et laisse pour résidu du plomb ou de l'oxyde jaune, selon que l'on a employé la flamme de réduction ou d'oxydation.

Traité par l'acide azotique il peut donner du sulfate de plomb, si l'acide est au maximum de concentration et bouillant; il donne au contraire de l'azotate de plomb si l'acide n'est pas concentré.

Ce sulfure peut contenir de l'argent; les mineurs, pour le reconnaître, se basent sur la forme cristalline qu'il affecte alors; il est en effet sous forme granulaire, d'où son nom de *galène à grand acier*. Il a été en effet reconnu que plus le grain est serré, plus la quantité d'argent est grande. Il en sera plus longuement question lorsque nous traiterons de la métallurgie.

Outre son emploi pour la métallurgie, le sulfure de plomb était employé sous le nom d'*alquifoux*, pour former la couverte des poteries communes, mais les propriétés délétères de ce vernis l'ont fait abandonner.

Le plomb se rencontre encore dans la nature sous différentes combinaisons; soit à l'état d'oxyde, de chromate, de phosphate, sulfate, carbonate et chlorure; mais ces combinaisons sont trop rares, pour servir à l'extraction du plomb.

Essai de la galène. — Lorsqu'on a trouvé un minerai il est d'une grande importance d'en connaître la richesse. Nous ne traiterons ici que des essais de la galène, ce minerai étant le plus commun dans la nature.

1° *Par le prussiate jaune de potasse.* J'ai pris 20 grammes de galène que j'ai mélangée, après l'avoir préalablement réduite en poudre, à du prussiate jaune de potasse également pulvérisé; le tout a été projeté dans un creuset et chauffé; la matière est entrée en fusion,

j'ai rassemblé les globules de métal en frappant le fond du creuset contre terre, puis j'ai laissé refroidir. Le culot que j'ai obtenu pesait 16 grammes. D'où j'ai conclu que le minerai essayé contenait 80 p. 100 de plomb.

2° *Par le fer.* D'après M. Rivot on emploie dans quelques usines du pays de Galles un procédé très-simple qui consiste à fondre le minerai dans une capsule de fer à fond plat ; la réaction est :

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

3° *Emploi d'un flux alcalin.* Pour ce procédé on se sert d'un creuset de terre qui doit rester découvert jusqu'à ce que son contenu soit arrivé à l'état de fusion parfaite.

Après avoir pulvérisé le minerai, on le mélange avec trois fois son poids de carbonate de soude et 10 pour 100 de charbon de bois en poudre. On chauffe graduellement, et lorsque la matière est devenue bien liquide, on sort le creuset du feu, on tasse doucement pour rassembler le plomb; après avoir laissé refroidir, on casse le creuset, et on trouve le culot qu'on nettoie et qu'on pèse (Pelouze et Frémy).

Essai des minerais oxydés. — Ces minerais quoique peu abondants, mais pouvant cependant se trouver dans la nature, nous croyons devoir donner un procédé pour reconnaître la richesse du minerai ; il consiste à le mélanger avec une fois et demie son poids de flux noir, mettre par-dessus une légère couche de borax et agir comme pour le procédé du traitement de la galène par le flux alcalin.

MÉTALLURGIE DU PLOMB.

L'extraction du plomb remonte à la plus haute antiquité; ses espèces minérales sont nombreuses, mais le minerai connu sous le nom de *galène* étant assez riche par lui seul, est celui dont nous nous occuperons. On l'exploite à peu près dans tous les pays, et se

trouve répandu dans presque tous les terrains des étages géologiques.

Le traitement de ce minerai consiste en deux procédés.

1er Par réaction.

2e Par réduction.

On emploie le premier procédé quand les galènes sont riches et peu siliceuses, comme à Poullaouen, en Bretagne et en Angleterre.

Ce procédé consiste à transformer, par un grillage incomplet, la galène PbS en sulfate PbO,SO^3, puis à mélanger trois équivalents de ce sulfate avec un équivalent du sulfure; sous l'influence de la chaleur, il se forme de l'oxyde de plomb et de l'acide sulfureux.

$$3\,PbOSO^3 + PbS = 4PbO + 4SO^2.$$

Le sulfure de plomb mélangé au sulfate de plomb est décomposé à l'aide de la chaleur et donne de l'acide sulfureux et du plomb métallique.

$$PbOSO^3 + PbS = 2Pb + 2SO^2.$$

L'oxyde de plomb est réduit par le sulfure de plomb.

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2.$$

Dans ce traitement de la galène par *réaction*, on commence par la séparer mécaniquement de la gangue qu'elle contient; on obtient alors du minerai en gros morceaux, et de la galène en poudre qui porte le nom de *Schlich;* on la soumet ensuite à un grillage qui la transforme partiellement en oxyde, et en sulfate de plomb; ces deux corps sont mélangés avec du sulfure non grillé, afin de produire du plomb métallique, comme l'expriment les équations que nous avons posées ci-dessus.

La réaction s'exécute dans un four à réverbère dont la sole est déprimée en son milieu; lorsque le bassin se trouve suffisamment plein, on fait écouler le mélange de plomb et de matte. D'après

M. Rivot, les mattes contiennent de l'oxyde de plomb libre ou combiné avec de l'acide sulfurique et de la silice prise à la sole du four.

Ces mattes étant plus légères que le plomb se réunissent à la surface du bain métallique, on les enlève et on les reporte dans le four à réverbère, où en présence d'une certaine proportion de charbon que l'on ajoute à la masse elles se changent en plomb métallique: cette opération porte le nom de *ressuage*.

D'après M. Rivot, la chaux doit être préférée au charbon pour les galènes argentifères.

Enfin, d'après M. Berthier, le traitement de la galène s'exécute aussi, en Angleterre, dans des fours à réverbère, en ajoutant seulement au minerai du fluorure de calcium.

Traitement par réduction. — Lorsque la galène est très-siliceuse, on est obligé d'avoir recours à des corps étrangers pour la réduction de ce minerai : on à alors recours au fer. Ce procédé est fondé sur l'affinité du fer pour le soufre. Il est inutile de soumettre le minerai à un grillage préalable.

La réaction est : $PbS + Fe = FeS + Pb$.

On fait passer dans des fours à réverbère ou à manche conjointement avec de la fonte de fer grenaillée et des scories provenant d'opérations antérieures; le plomb se réduit, sur lequel surnage une matte de sulfure de fer, de sous-sulfure de plomb, etc. On débouche le trou de coulée, on sépare le métal de sa matte et on fait subir à celle-ci une nouvelle opération pour en retirer le plomb qu'elle contient encore.

MM. de Brouac et Decherrypon ont appliqué à la galène le même procédé de désulfuration qu'ils ont suivi pour le sulfure d'antimoine, c'est-à-dire en chauffant ce sulfure en présence du fer et du poussier de charbon dans un four à flamme.

On emploie ce procédé par le charbon, lorsque les minerais sont impurs et peu riches.

COUPELLATION DES PLOMBS ARGENTIFÈRES.

Le plomb ayant été obtenu, il est important d'en retirer l'argent que très-souvent il contient. Pour cela on fond le métal dans un four à tuyère, la sole du four est recouverte d'une couche formée avec des os calcinés pulvérisés et mis en pâte avec de l'eau. Cette couche séchée, on place le plomb et on chauffe fortement en dessous de manière à liquéfier le métal. On fait alors arriver un courant d'air et on agite.

Le plomb ne tarde pas à s'oxyder, cet oxyde se fond et est absorbé par l'aire du four; le résultat de l'opération est de l'argent métallique.

USAGES DU PLOMB MÉTALLIQUE.

Le plomb est rarement employé seul; on ne s'en sert en effet à cet état de pureté que pour la fabrication de ces tuyaux d'un usage si répandu aujourd'hui pour la conduite soit des eaux potables, soit du gaz d'éclairage. On l'emploie encore, à cause de son inaltérabilité, dans la confection des chambres de plomb dans les fabriques d'acide sulfurique.

Le plus souvent c'est allié à d'autres métaux (étain, antimoine) qu'on l'emploie dans les arts. Uni à l'antimoine dans les proportions de 80 de plomb et 20 d'antimoine il constitue l'alliage employé pour les caractères d'imprimerie; uni dans les proportions de 50 d'étain pour 50 de plomb il constitue la soudure des ferblantiers; enfin allié à l'arsenic dans les proportions de 3 à 8 millièmes de ce dernier il forme le plomb de chasse; il a été en effet reconnu que lorsqu'on fait tomber du plomb fondu d'une hauteur assez élevée pour se figer avant de toucher terre, il prend la forme d'une larme s'il ne contient pas d'arsenic, au lieu d'être parfaitement rond.

PRINCIPAUX ALLIAGES DU PLOMB.

	Plomb.	Antimoine.	Etain.	Bismuth.
Caractères d'imprimerie.	80	20	»	»
Soudure de plombiers.	66	»	33	»
— de ferblantiers.	50	»	50	»
Vaisselle et robinets.	92	»	8	»
Flambeaux et cuillers.	20	»	80	»
Clichés.	86	14	»	»
Planches à graver la musiq.	70 à 75	20 à 25	5	»
Alliage de Darcet.	5	»	3	8
— de Newton.	2	»	3	5

L'alliage de Newton fond à 100° et celui de Darcet à 90.

En général, les alliages de plomb et d'étain sont moins brillants et plus durs que l'étain. Suivant Weppfer presque tous se dilatent au moment de leur formation, et presque tous sont plus fusibles que leurs métaux constituants; mais, d'après M. Riche, il y aurait tantôt contraction, tantôt dilatation dans la formation des alliages de plomb et d'étain. Leur point de fusion varie selon les proportions des deux métaux.

DOSAGE DU PLOMB DANS SES ALLIAGES.

1° *Dans la soudure des plombiers.* — Cet alliage étant composé d'étain et de plomb, on commence d'abord par doser l'étain et ensuite le plomb. Pour cela, on fait bouillir dans un ballon l'alliage avec de l'acide nitrique. Ces deux métaux composant l'alliage, l'étain de même que le plomb sont oxydés par l'acide nitrique, l'oxyde de plomb seulement se dissolvant dans cet acide, mais l'oxyde stannique, étant insoluble, se précipite. On filtre pour séparer le précipité, dont on détermine facilement la quantité d'étain contenu dans cet oxyde et par conséquent dans l'alliage.

Pour doser le plomb on reprend la liqueur filtrée contenant l'azotate de plomb, on la concentre par évaporation ; on y ajoute alors un léger excès d'acide sulfurique et ensuite le double de son volume d'alcool. Le précipité du sulfate de plomb formé étant insoluble dans l'eau alcoolisée est recueilli sur un filtre lavé avec de l'alcool faible, puis desséché et calciné dans un creuset de porcelaine taré. Du poids de sulfate obtenu, on déduit le poids du plomb contenu dans l'alliage.

Dans les laitons. — On fait dissoudre une certaine quantité de laiton dans de l'acide nitrique de moyenne force, et l'on chauffe; il se forme alors un précipité blanc d'acide stannique que l'on sépare par filtration des autres métaux tenus en dissolution ; le précipité recueilli sur le filtre est séché à une douce chaleur et pesé. Du poids d'acide stannique précipité, on tire le poids d'étain contenu dans le laiton.

La liqueur filtrée tient encore en dissolution les trois autres métaux contenus dans l'alliage et qui sont à l'état d'azotates.

Pour en séparer le plomb. On chauffe la liqueur précédente, on y verse un léger excès de carbonate d'ammoniaque ; puis on ajoute une faible quantité d'ammoniaque et on chauffe de nouveau : il se forme alors du carbonate de plomb qui se précipite, on recueille ce précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau amoniacale et on le dessèche ; le carbonate calciné perd tout son acide carbonique, laissant pour résidu l'oxyde dont on détermine facilement le poids.

Pour doser le cuivre. On fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'acide sulfhydrique qui précipite complétement le cuivre à l'état de sulfure, on filtre, on lave le précipité. On fait alors dissoudre ce précipité dans l'acide nitrique qui le transforme en sulfate et azotate de cuivre. Ces deux produits sont calcinés pour

avoir l'oxyde de cuivre ; puis, par un calcul simple, on détermine le poids du cuivre.

Le zinc est dosé généralement à l'état de carbonate. Pour cela, on chauffe la dissolution pour chasser l'acide sulfhydrique en excès, on ajoute alors du carbonate de soude qui précipite ce zinc à l'état de carbonate, le précipité grillé produirait de l'oxyde de zinc ; on détermine alors, par le calcul, le poids du zinc.

COMBINAISON DU PLOMB AVEC L'OXYGÈNE.

Le plomb s'unit à l'oxygène en trois proportions et produit les oxydes suivants :

Sous-oxyde de plomb Pb^2O.

Protoxyde de plomb PbO.

Oxyde puce de plomb PbO^2.

Le protoxyde de plomb et l'acide plombique en se combinant entre eux forment le composé connu sous le nom de *minium*. Nous ne nous occuperons ici que du protoxyde connu sous le nom de *massicot* ou litharge et du plombate de protoxyde (minium), le sous-oxyde et l'oxyde puce n'étant employés ni en pharmacie ni en industrie.

Le sous-oxyde est brun noirâtre et provient de l'oxydation superficielle du plomb à l'air humide.

Le bioxyde, qui paraît jouir de quelques propriétés acides, ce qui lui a valu le nom d'acide plombique, a une couleur brun foncé; il est insoluble dans l'eau, et sa propriété caractéristique est son pouvoir oxydant : on le prépare en faisant bouillir du minium dans de l'acide azotique étendu d'eau.

$$PbO^2, 2PbO + 2AzO^5,HO = 2PbO,AZO^5 + PbO^2.$$

PROTOXYDE DE PLOMB.
PbO.

Cet oxyde préparé par voie sèche et n'ayant pas éprouvé de fusion porte le nom de *massicot;* lorsqu'il a été fondu il prend le nom

de *litharge*. Sa couleur varie du jaune-citron au jaune-rouge, il est sensiblement soluble dans l'eau pure, à laquelle il communique une réaction alcaline. Cet oxyde ne se dissout pas dans une eau qui renferme un sel en dissolution. Chauffé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène et se transforme vers 300° en plombate de protoxyde de plomb.

D'après M. Leblanc, la quantité d'oxygène absorbée par 1 kilogramme de litharge fondu au contact de l'air peut s'élever à 50 c. c.; ce gaz se dégage quand la litharge se refroidit.

Préparation. — L'oxyde de plomb anhydre se prépare soit en calcinant l'azotate ou le carbonate, soit en grillant le plomb à l'air; c'est ce dernier moyen qu'on emploie dans les arts. Pour l'obtenir, on fond le plomb dans des fours à réverbère et on l'entretient à une température inférieure au rouge, pour que l'oxyde ne puisse pas fondre : il se forme des croûtes d'oxyde qu'on enlève avec des rables. Ce massicot brut renferme beaucoup de plomb; pour l'en débarrasser, on le broie sous des meules et on soumet la poudre à un courant d'eau qui passe dans plusieurs bassins : le plomb se déposant le premier, le massicot passe dans les suivants. On obtient encore beaucoup de litharge dans la coupellation du plomb argentifère. M. Leblanc a constaté que la variété de couleur de protoxyde de plomb dépendait de la rapidité plus ou moins grande du refroidissement.

En effet, quand on fond la litharge rouge du commerce et qu'on la refroidit brusquement, elle reste jaune, tandis qu'elle prend une teinte rouge lorsqu'on la laisse refroidir lentement.

Le principal usage du protoxyde de plomb (massicot) est l'emploi qu'on en fait dans la fabrication du minium.

L'oxyde de plomb en combinaison avec un alcali et surtout avec la chaux forme une plombite de chaux qui est très-employé dans la teinture pour noircir les cheveux : l'oxyde métallique agit sur le soufre qui est une des parties constituantes des cheveux et produit un sulfure de plomb qui est noir.

Usages de la litharge dans les arts et en pharmacie.

La litharge a de nombreuses applications dans les arts; elle entre dans la fabrication du cristal; en s'alliant à la silice elle donne un cristal incolore si cette dernière est en excès; au contraire lorsque la litharge prédomine, le cristal prend une teinte jaune, qui devient même jaune-brun. Elle sert encore à rendre l'huile de lin plus siccative.

En pharmacie elle entre dans un grand nombre de préparations, telles que les emplâtres, les acétates de plomb, etc.

DES EMPLATRES.

Les emplâtres proprement dits sont des combinaisons d'acide gras, telles que les acides oléique, stéarique et margarique, avec l'oxyde de plomb (litharge). On les partage en deux séries : la première comprend les emplâtres préparés avec l'intermède de l'eau, et la seconde comprend ceux préparés sans eau, que l'on désigne sous le nom d'*emplâtres brûlés.*

Emplâtre simple. — D'après M. Henry, on doit donner la préférence à l'huile d'olive pour la préparation de l'emplâtre simple, car elle donne avec facilité un produit d'une bonne consistance et peu coloré.

L'huile blanche, quoique se combinant assez bien avec l'oxyde de plomb, fournit un emplâtre qui est moins blanc et plus mou, qui se dessèche à la surface et se couvre d'une croûte cassante.

Il n'est pas indifférent de prendre telle ou telle litharge du commerce. La litharge anglaise mérite la préférence, parce qu'elle donne un emplâtre qui a la blancheur, la consistance et le liant qu'on recherche ; la *litharge de Hambourg* donne au contraire un emplâtre

grenu, coloré et dépourvu du liant et de la consistance du précédent (Henry). Cette différence tient à la pureté plus ou moins grande de la litharge qu'on emploie. Celle qui ne contient que de faibles proportions d'oxyde de fer et de cuivre, comme est la litharge anglaise, fournit les plus beaux produits.

Préparation. — Le choix des corps gras et des oxydes étant fait, on liquéfie les premiers s'ils sont solides, on y mélange l'oxyde, puis on y ajoute de l'eau. On chauffe de manière à entretenir la matière bouillante en agitant continuellement et en ayant soin de maintenir une quantité d'eau suffisante pour que la masse ne s'échauffe pas au-dessus de 100°. On reconnaît que l'emplâtre est achevé lorsque la masse a pris une couleur blanche, et qu'en malaxant une parcelle d'emplâtre dans de l'eau froide, elle ne s'attache pas aux doigts. On s'aperçoit que ce moment approche aux bulles qui sont enlevées par le courant d'air chaud, pendant qu'on agite la masse de l'emplâtre.

Examinons les phénomènes qui se manifestent pendant l'opération.

Au moment où l'on chauffe le mélange d'huile et d'oxyde il s'établit une réaction dont le premier effet visible est le dégagement d'acide carbonique, que contient toujours la litharge. Les corps gras : oléine, stéarine et margarine, se transforment en acides oléique, stéarique et margarique, et en principe doux ou glycérine.

Ces acides se combinent à la litharge pour former les stéarates, margarates et oléates de plomb qui constituent l'emplâtre, tandis que la glycérine reste en dissolution dans l'eau. On n'a plus qu'à couler la masse dans un vase contenant de l'eau froide et à la malaxer pour en séparer l'eau et en former une masse homogène. Si l'on veut recueillir la glycérine, on fait passer dans l'eau un courant d'acide sulfhydrique, on filtre pour séparer le sulfure de plomb qui a pu se déposer et on évapore.

On se sert de l'emplâtre simple pour former la plupart des emplâtres composés.

Emplâtre brûlé. — On obtient cet emplâtre en chauffant, dans une grande bassine de cuivre, les matières grasses, sauf la poix, jusqu'à ce qu'elles dégagent des vapeurs; on ajoute alors petit à petit la litharge pulvérisée, on agite en laissant sur le feu jusqu'à ce que la matière ait pris une couleur brun foncé; on ajoute alors la poix et l'on coule la masse soit dans un pot, soit dans des moules en papier. Cet emplâtre est connu sous le nom d'*onguent de la mère Thècle.*

La litharge entre en outre dans la composition du sous-acétate de plomb ou extrait de Saturne.

Altérations de la litharge. — Il est important que la litharge que l'on emploie, soit en pharmacie, soit dans l'industrie, soit exempte d'oxydes étrangers.

Elle contient souvent de l'oxyde de fer, de cuivre, d'antimoine. M. Herzog a trouvé de la litharge contenant quelquefois du carbonate de plomb dans les proportions de 14 p. 100. On a trouvé aussi de la silice qui y était mélangée.

Pour reconnaître son état de pureté, on traite la litharge par de l'acide azotique étendu de sept à huit fois son poids d'eau, on évapore la liqueur à siccité; on reprend par l'eau; tout se dissout sauf la silice; on filtre la liqueur, on y verse l'acide sulfurique qui précipite le plomb à l'état de sulfate. Une partie de la liqueur filtrée, traitée par un excès d'ammoniaque, donne un précipité brun-jaunâtre indiquant la présence du fer, et prend une coloration bleue si elle contient du cuivre.

En recueillant et pesant le sulfate de plomb, on en déduit le poids de l'oxyde (Chevallier).

Falsification. — La litharge a été quelquefois falsifiée soit avec du sable rouge, de la brique pilée ou du sulfate de baryte. On

reconnaît ces falsifications en traitant une partie de cet oxyde par l'acide acétique faible; l'oxyde se dissout, tandis que les substances étrangères restent pour résidu.

Minium (plombate de protoxyde de plomb). — On n'est pas d'accord sur la composition de ce composé connu dans les arts sous le nom de *minium;* la couleur est toujours d'un très-beau rouge.

M. Dumas l'a trouvé composé de deux équivalents de PbO et d'un de PbO^2. Berzelius, au contraire, lui donne, pour composition, PbO^2,PbO. Un autre minium cristallisé, et trouvé dans un four à réverbère, a été analysé par M. Houton-Labillardière, PbO^2,3PbO. Le minium présente tous les caractères d'un plombate de protoxyde de plomb. Il est décomposé par les acides qui dissolvent le protoxyde de plomb et précipitent l'acide plombique. Le minium contient souvent de l'acide carbonique (M. Mulder).

Préparation. — Pour préparer le minium, on introduit le massicot dans des caisses de tôles qui en contiennent environ 25 kilog., on porte le tout dans un four à réverbère et on élève la température à 300°. Une température plus forte décomposerait le minium; l'oxyde de plomb en excès contenu dans le minium est enlevé en faisant digérer le produit avec une solution un peu étendue de potasse caustique ou de soude.

On prépare encore le minium à l'état d'hydrate; en mêlant deux dissolutions, l'une de protoxyde de plomb, l'autre d'acide plombique, il se forme un précipité jaune de plombate d'oxyde de plomb hydraté; par une légère calcination, ce sel devient d'un beau rouge orangé.

Dans la préparation du minium, on doit employer du plomb aussi pur que possible; il paraît cependant démontré qu'une certaine quantité de manganèse ne nuit pas à sa fabrication, car on trouve souvent dans le minium du commerce une certaine quantité de permanganate de plomb.

Usage du minium. — Le minium est employé dans les arts pour la fabrication des émaux, du strass et du flint glass; il sert aussi à colorer le papier de teinture, les cires molles et à cacheter; il entre dans la composition de certains apprêts pour les cuirs vernis. En pharmacie, il entre dans la composition de certaines pommades ou emplâtres; par exemple : dans l'emplâtre de Nuremberg.

Altérations. — La présence du cuivre dans le minium serait préjudiciable pour la fabrication des cristaux ou des émaux, auxquels ce métal donne une teinte bleu verdâtre. Le mode d'essai dans les arts consiste à fondre un mélange de trois parties de minium et une partie de sable; le silicate de plomb formé a une teinte verte si le minium contient du cuivre. Dans les laboratoires, on traite le minium par l'acide nitrique étendu, qui dissout le protoxyde de plomb et de cuivre, s'il y en a dans le minium. La liqueur filtrée, pour séparer l'oxyde puce et traitée par un petit excès d'ammoniaque, donne un précipité de protoxyde de plomb et le liquide surnageant est coloré en bleu, dont l'intensité est proportionnée à la quantité de cuivre.

Falsifications.—Souvent le minium est falsifié avec des matières terreuses rouges, avec du colcothar, du sulfate de baryte. Le procédé pour reconnaître cette falsification consiste à traiter le minium par l'acide chlorhydrique concentré: celui-ci dissout le plomb, le fer, le cuivre, et laisse indissous la brique et le sulfate de baryte; la solution évaporée à ciccité, on traite le résidu par l'alcool ou par l'éther additionné d'un centième d'alcool à 40°, pour dissoudre les chlorures de fer et de cuivre (Chevallier).

ACÉTATES DE PLOMB.

En se combinant à l'acide acétique l'oxyde de plomb forme plusieurs composés. On connaît cinq acétates.

Un acétate neutre	(PbO), $C^4 H^3 O^3$, 3 HO
Un acétate bibasique	$(PbO)^2$, $C^4 H^3 O^3$ 2 HO

Un acétate sesquibasique	$(PbO)^3$	$C^4H^3O^3$,	HO
Un acétate tribasique	$(PbO)^3$	$C^4H^3O^3$	—
Un acétate sexbasique	$(PbO)^6$	$C^4H^3O^3$,	HO

Acétate neutre de plomb. — Ce sel est connu, dans le commerce, sous le nom de *sucre de Saturne*, il s'obtient en faisant réagir l'acide acétique en excès, soit sur la litharge, soit sur du plomb métallique ; dans ce dernier cas, c'est à l'air que le plomb emprunte son oxygène. Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux terminés par des sommets dièdres, il est incolore et s'effleurit légèrement à l'air. On l'emploie en pharmacie sous forme de pilules ou de lavements. Il entre dans la composition de l'extrait de Saturne, qui est un mélange d'acétate neutre et d'acétate sexquibasique. Cet *extrait de Saturne* est obtenu en traitant, d'après le Codex, 3,000 grammes d'acétate neutre de plomb par 1,000 de litharge en poudre et 8,000 grammes d'eau distillée ; le tout est placé dans une terrine chauffée au bain-marie, jusqu'à complète dissolution, puis filtrée.

Acétate bibasique. — S'obtient en faisant bouillir dans l'eau des proportions équivalentes d'acétate neutre de plomb et de litharge.

Acétate sesquibasique. — On le prépare en traitant trois équivalents d'acétate neutre par un équivalent d'acétate tribasique, il est soluble dans l'alcool. Il cristallise en aiguilles brillantes et nacrées, rayonnant d'un point commun.

Acétate tribasique. — C'est ce sel qu'on obtient dans l'industrie pour la fabrication de la céruse, il se forme lorsqu'on maintient des lames de plomb à une petite distance de l'acide acétique et à une certaine température.

Acétate sexbasique. — Son importance est nulle ; on peut l'obtenir en faisant digérer un grand excès de litharge dans une solution d'acétate neutre de plomb.

CARBONATE DE PLOMB.

PbO,CO^2.

Le carbonate de plomb est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'acide carbonique; il est décomposé par la chaleur en acide carbonique et en oxyde du plomb; on l'emploie dans les arts, sous le nom de blanc de plomb, de céruse ou de blanc d'argent; il forme la base de toutes les peintures à l'huile.

La propriété qu'il possède de noircir au contact de l'acide sulfhydrique devrait le faire rejeter pour cet usage et on devrait lui préférer l'oxyde de zinc, qui, lui, au contraire, conserve sa blancheur au contact des émanations sulfhydriques.

La céruse, broyée avec une petite quantité d'huile, constitue le mastic des vitriers.

C'est encore avec de la céruse et souvent aussi, par économie, avec le sulfate de plomb, qu'on donne aux cartes de visites l'apparence de l'émail ou de la porcelaine.

Fabrication de la céruse. — On connaît deux procédés de fabrication, un qui est dû à M. Thénard, et qui consiste à faire arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution de sous-acétate de plomb. C'est par ce procédé qu'on fabrique la céruse à Clichy.

La réaction est représentée par la formule suivante :

$$3\,PbO\,(C^4H^3O^3) + 2CO^2 = 2PbO,CO^2 + PbO,C^4H^3O^3.$$

L'acétate neutre qui reste dans la liqueur, mis en ébullition avec un excès de litharge, et transformé en acétate de plomb tribasique, peut de nouveau servir à la préparation de la céruse.

Dans les environs de Lille et de Valenciennes, on a recours à un mode de fabrication de la céruse, qui a été importé de Hollande et nommé pour cela *procédé hollandais*.

Pour produire la céruse par ce procédé, on introduit dans des pots de grès vernis à l'intérieur une petite quantité de vinaigre de mauvaise qualité.

Les pots portent dans leur intérieur un rebord sur lequel vient se reposer une feuille de plomb très-mince, roulée en spirale. On les range les uns à côté des autres, dans une grande caisse de bois, et on les recouvre de disques de plomb, mais on s'arrange de façon à laisser un vide entre ces disques et le pot de grès. Ces pots sont placés sur une couche épaisse de fumier et l'on dispose ainsi des couches alternatives de 5 à 6 mètres de hauteur de lits de fumier et de rangées de pots.

Le fumier ne tarde pas à entrer en fermentation, la température s'élève, il se dégage de l'acide carbonique. Des courants d'air sont ménagés dans l'angle des cases, et les lames de plomb exposées à l'action de l'air et de l'acide carbonique, sous l'influence des vapeurs du vinaigre, se trouvent bientôt changées en acétate de plomb, puis en carbonate.

On détache les écailles de céruse par le choc, on les broie avec de l'eau, puis on dessèche la pâte en l'introduisant dans de petits pots de terre très-poreuse.

En Angleterre on fabrique quelquefois la céruse en faisant arriver un courant d'acide carbonique sur de la litharge humectée d'acétate neutre de plomb. La source d'acide carbonique est fournie par du coke en combustion.

Falsification. Les céruses du commerce étant le plus souvent mélangées à des substances étrangères, telles que du sulfate de baryte, du sulfate de plomb, de la craie et du plâtre, il est important d'indiquer les moyens par lesquels on peut déceler leur présence.

Pour les deux premiers sels et le plâtre, on traite la céruse par l'acide azotique étendu qui dissout le carbonate de plomb et laisse les sulfates sous la forme d'une poudre insoluble. Pour constater la présence du carbonate de chaux, on dissout la céruse dans un

acide, on fait passer dans la dissolution un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le plomb, la liqueur filtrée forme avec l'oxalate d'ammoniaque un précipité blanc d'oxalate de chaux.

La céruse pure doit se dissoudre entièrement dans l'acide acétique.

AZOTATE DE PLOMB.

$$PbO, AzO^5.$$

On obtient ce sel en dissolvant dans un excès d'acide azotique de la litharge ou du carbonate de plomb. Ce sel n'ayant d'importance qu'au point de vue chimique, je m'étendrai fort peu sur lui.

1° L'azotate de plomb est décomposé par la chaleur, en dégageant de l'oxygène, de l'acide hypo-azotique et laissant un résidu d'oxyde de plomb.

$$PbO, AzO^5 = PbO + O + AzO^4.$$

L'azotate de plomb est blanc, cristallise en octaèdres réguliers, qui sont tantôt transparents ; il est soluble dans sept parties d'eau froide, plus soluble à chaud.

2° En faisant bouillir l'azotate de plomb neutre avec de l'oxyde ou du carbonate de plomb, la liqueur, par le refroidissement, laisse déposer un sous-azotate de plomb bibasique $(PbO)^2 AzO^5 HO$, qui se présente en cristaux incolores volumineux et très-peu solubles dans l'eau froide.

3° Lorsqu'on traite l'azotate neutre ou le sel bibasique par un excès d'ammoniaque, on obtient l'azotate quadribasique. Mis en contact avec un excès d'ammoniaque, ce sel se transforme en hydrate de protoxyde de plomb (M. Gerhardt).

Sulfate de plomb. Le sulfate de plomb est blanc, à peu près insoluble dans l'eau pure et indestructible sous l'influence de la chaleur ; il est au contraire très-facilement réductible par l'hydrogène, le charbon et le sulfure de plomb.

C'est même sur cette dernière propriété qu'est fondée la métallurgie du plomb.

Ce sel provient en grande partie de la préparation d'acétate d'alumine qu'on prépare avec l'acétate de plomb, et qu'on emploie en si grande quantité dans la teinture des étoffes ; la réaction est représentée par la formule :

$$3PbO, C^4H^3O^3 + Al^2O^3, 3SO^3 = PbO\,SO^3 + Al^2O^3, 3C^4H^3O^3.$$

CHROMATE DE PLOMB.

Il se trouve dans la nature un minerai connu sous le nom de plomb rouge de Sibérie, et qui a une grande importance au point de vue chimique.

C'est en analysant ce corps que Vauquelin a découvert le chrome ; ce minerai cristallise en prismes rhomboïdaux obliques ; il paraît rouge lorsqu'il est en masse, mais lorsqu'il est en poudre, il est d'un beau jaune ; sa densité est 6,63.

Dans les arts on prépare le chromate neutre de plomb en traitant par une solution étendue de chromate de potasse une solution également très-étendue d'acétate ou d'azotate de plomb, la nuance du précipité varie suivant la température ou la neutralité des liqueurs au moment de l'opération. Enfin, si on opérait sur des liqueurs concentrées, on obtiendrait un composé soyeux qui paraît être un sel double.

Le chromate de plomb est employé dans la peinture, soit seul, soit mélangé à une certaine proportion du sulfate de plomb et de sulfate de chaux ; c'est cette composition qui est connue sous le nom de jaune de Cologne.

Chromate de plomb bibasique. — En fondant du nitre dans un creuset chauffé au rouge sombre et en ajoutant à ce nitre et par petites portions du chromate neutre de plomb, il se forme deux composés : un chromate de potasse et un chromate de plomb bibasique ; on

enlève le creuset du feu, on laisse le sel de plomb se déposer, on décante les sels de potasse encore en fusion, puis on lave ce chromate de plomb qui est d'une magnifique couleur rouge, et qui s'emploie aussi dans la peinture.

IODURE DE PLOMB.

P 1.

Ce corps se prépare par double décomposition, en précipitant un sel de plomb par l'iodure de potassium.

Sa couleur est d'un beau jaune-citron; il est à peine soluble dans l'eau froide, mais sensiblement soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer par le refroidissement en belles écailles hexagonales d'un jaune d'or. D'après Mr Roussieu, les rayons solaires agiraient sur lui comme sur l'iodure d'argent et le décomposeraient.

L'iodure de plomb se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb pour former les combinaisons suivantes :

1° Le composé qui prend naissance, lorsqu'on précipite un mélange d'acétate et de sous-acétate de plomb par l'iodure de potassium, et en faisant bouillir ce précipité avec de l'eau.

Ce composé a pour formule PbI,PbO,HO.

2° Un oxyiodure PbI 2PbO,HO, qu'on obtient en précipitant l'iodure de potassium par l'acétate de plomb.

3° La combinaison qui se forme quand on précipite l'iodure de potassium à 6 équivalents de base et dont la formule est PbI5PbO, HO. Ces trois sels sont d'un jaune pâle, pulvérulents et insolubles dans l'eau bouillante. (M. Denot.)

L'iodure de plomb se combine avec plusieurs iodures, et principalement avec les iodures alcalins.

L'iodure double de potassium et de plomb 2PbI,KI est obtenu en dissolvant 2 équivalents d'iodure de plomb et 1 équivalent d'iodure de potassium dans l'eau bouillante. Le sel se dépose par

le refroidissement en grandes lamelles hexagonales jaunes brillantes.

Lorsqu'on dissout ce composé dans une solution chaude d'iodure de potassium, il se forme un nouveau composé dont M. Boullay jeune a donné la formule suivante : PbI, 2KI.

L'acide iodhydrique étendu dissout l'iodure de plomb à l'aide de la chaleur et laisse déposer des aiguilles blanches dont la composition est représentée par PbI, HI.

En pharmacie on emploie l'iodure de plomb pour la confection d'une pommade. M. Soubeiran conseille d'ajouter de l'iodure de potassium en quantité égale à l'iodure de plomb pour la préparation de cette pommade. Il se forme un composé soluble qui est bien mieux absorbé.

Toxicologie de plomb. — Les cas d'empoisonnement par les composés de plomb ne sont malheureusement pas rares parmi les ouvriers qui travaillent à la fabrication de la céruse ou de la litharge. Souvent les suites de cette intoxication se résument à cette maladie connue sous le nom de coliques saturnines. Cependant, la mort pouvant résulter d'une trop grandes absorption, il est utile de pouvoir déceler la présence de ce poison.

Le moyen le plus ordinaire consiste à prendre le foie du cadavre, à le diviser, l'incinérer, traiter le résidu de l'incinération par l'acide azotique, désécher à siccité, reprendre par l'eau distillée, filtrer et rechercher dans cette solution la présence du plomb. Ce procédé sert à déceler les plus faibles traces de métal et même celles connues sous le nom de *plomb normal.*

Lorsqu'on veut reconnaître un empoisonnement par un sel de plomb, on prend les matières solides ou molles que l'on fait bouillir avec de l'eau distillée pendant plusieurs heures, on filtre la liqueur, on fait évaporer jusqu'à épaississement pour coaguler les matières animales; le produit est ensuite additionné d'un peu d'acide acétique, puis délayé dans l'eau, et la liqueur est de nouveau soumise à l'ébul-

lition. Après filtration, on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique. Le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé, desséché, puis mélangé à du flux noir. On introduit ce mélange dans un tube en verre, on chauffe au rouge, et on obtient pour résultat du *plomb métallique* qu'il est facile de reconnaître à ses propriétés physiques et aux caractères du sel que l'on obtient avec le métal en le traitant par l'acide azotique.

L'*azotate de plomb* formé sera reconnu aux caractères suivants :

CARACTÈRES DES SELS DE PLOMB.

Potasse et soude..........	Précipité blanc d'oxyde hydraté soluble dans un excès d'alcali.
Ammoniaque............	Précipité blanc d'hydrate.
Carbonate de potasse, de soude, d'ammoniaque....	Précipité blanc de carbonate.
Acide sulfurique et sulfates..	Précipité blanc de sulfate de plomb.
Acide chlorhydrique et chlorures dissous...........	Précipité blanc de chlorure de plomb (mais il faut que les liqueurs ne soient pas trop étendues).
Acide sulfurique et sulfures dissous...............	Précipité noir de sulfure de plomb.
Chromate de potasse.......	Précipité jaune de chromate de plomb.
Iodure de potassium.......	Précipité jaune d'iodure de plomb.
Tannin.................. Infusion de noix de galles...	Précipité blanc de tannate de plomb.

Prussiate jaune de potasse... Précipité blanc de cyano-ferrure de plomb.

Lames de fer, de zinc, d'étain. Précipité de plomb métallique.

Les sels de plomb dont les acides ne sont pas colorés sont généralement blancs; leur saveur est sucrée et styptique. Les sels neutres de plomb rougissent le papier de tournesol.

Vu : Bon à imprimer,

Le Directeur de l'École de pharmacie,

BUSSY.

Vu : Permis d'imprimer.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

A. Parent, imprimeur de la Faculté de Médecine, rue Mr-le-Prince, 31.